

NAPHTHYL GROUP-BEARING DIAMINE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT USING THE SAME

Publication number: JP9194441

Publication date: 1997-07-29

Inventor: KAWAMURA HISAYUKI; NAKAMURA HIROAKI;
HOSOKAWA CHISHIO

Applicant: IDEMITSU KOSAN CO

Classification:

- international: *H05B33/22; C07C211/58; C07C217/92; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/22; C07C211/00; C07C217/00; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12; (IPC1-7): H05B33/22; C07C211/58; C07C217/92; C09K11/06*

- european:

Application number: JP19960003585 19960112

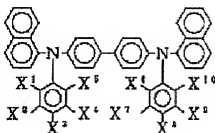
Priority number(s): JP19960003585 19960112

Report a data error here

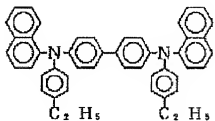
Abstract of JP9194441

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound light in solubility to various solvents, easy to purify, and useful for highly stable organic electroluminescence(EL) elements of long service life and electrophotographic photoreceptors.

SOLUTION: This new compound is a diamine derivative expressed by formula I (X<1> - X<10> are each H, a 2-6C alkyl, alkoxy or phenyl; at least one of X<1> -X<5> and at least one of X<6> -X<10> are each a 2-6C alkyl, alkoxy or phenyl), e.g. a compound of formula II. The compound of formula II is obtained by reaction between N,N'-di-(1-naphthyl)-4,4'-benzidine and 4-ethyl-iodobenzene in the presence of anhydrous potassium carbonate, copper powder and DMSO. By using the compound of formula I as e.g. esp. a positive hole transport layer material or charge transport material, organic EL elements of long service life or electrophotographic photoreceptors can be obtained; besides, organic EL elements of long service life presenting high luminescent stability even under long-time continuous actuation can also be obtained.



1



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-19441

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 7 C 211/58		8828-4H	C 0 7 C 211/58	
217/92		7457-4H	217/92	
C 0 9 K 11/06		9636-4H	C 0 9 K 11/06	Z
// H 0 5 B 33/22			H 0 5 B 33/22	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平8-3585	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月12日	(72) 発明者	川村 久幸 千葉県袖ヶ浦市上泉1290番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	中村 浩昭 千葉県袖ヶ浦市上泉1290番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	細川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1290番地 出光興産株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大谷 保

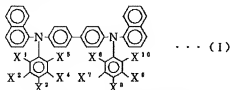
(54) 【発明の名称】 ナフチル基を有するジアミン誘導体及び該誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 各種溶媒に対して極めて溶解性が高く、精製が容易であり、有機EL素子あるいは電子写真感光体に用いた場合、安定性に優れた長寿命の素子あるいは感光体を与える新規なジアミン誘導体を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるジアミン誘導体、及び該誘導体を、例えば正孔輸送層として用いる有機EL素子。

【化1】

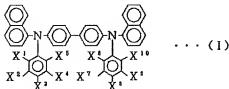


式中、X¹ ~ X¹⁰はそれぞれ水素、炭素数2~6のアルキル基、炭素数2~6のアルコキシ基又はフェニル基であり、X¹ ~ X⁵の少なくともひとつ及びX⁶ ~ X¹⁰の少なくともひとつは炭素数2~6のアルキル基、炭素数2~6のアルコキシ基又はフェニル基である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表されるジアミン誘導体。

【化1】



式中、 $X^1 \sim X^{10}$ はそれぞれ水素、炭素数2～6のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシ基又はフェニル基であり、 $X^1 \sim X^6$ の少なくともひとつ及び $X^8 \sim X^{10}$ の少なくともひとつは炭素数2～6のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシ基又はフェニル基である。

【請求項2】 請求項1記載のジアミン誘導体を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 請求項1記載のジアミン誘導体を正孔輸送層として用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略称する）及びこれに適するジアミン誘導体に関し、さらに詳しくは、精製が容易で、各種溶媒に対し極めて良好な溶解性を示す特定のジアミン化合物及び、これを含む、極めて長寿命の有機EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光を利用したＥＬ素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。このＥＬ素子には、発光材料に無機化合物を用いる無機ＥＬ素子と有機化合物を用いる有機ＥＬ素子とがあり、このうち有機ＥＬ素子は、印刷圧延を大幅に低くする小型化が容易であるために、次世代の表示素子としての実用化研究が積極的になされている。

で、正孔輸送層と有機発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。このような有機EL素子の正孔輸送材料として、ナフチル基を有するジアン誘導体が使われていることが米国特許第5,061,569号明細書に開示されている。また、電子写真感光体の分野においては電荷輸送材料として、ナフチル基を有するジアン誘導体を使用することが特開平1-142657号公報に開示されている。

【0003】

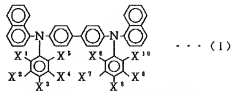
【発明の解決をよとする課題】しかしながら、これらのナフチル系を有するジアンジ誘導体はいずれも各種溶媒に対する溶解度が低いものであり、このため精製が極めて困難なものであった。更に、このような化合物を正孔材料送層などに用いた有機EL素子においては、長時間連続駆動させると発光強度が低下する等の問題があり、実用化の大きな障害となっていた。本発明はこのような状況下でなされたものである。すなわち、本発明は、各種溶媒に対して極めて溶解性が高く、精製が容易であり、有機EL素子あるいは電子写真真空中体を用いた場合、安定性に優れた長寿命の素子あるいは発光体を与える新規なジアンジ誘導体を提供すること、及び該ジアンジ誘導体を用いることにより長時間連続駆動においても優れた光安定性を示す長寿命な有機EL素子を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するナノワリ基を有するジアン誘導体が、各種媒体に対して極めて高い溶解性を示し、精製が容易であり、これと、特に、正相転送層材料として、電荷輸送材料などとして用いることにより、長寿命な有機EL素子となるのは電子写真感光体が得られ、前記目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されるジアン誘導体、及び該ジアン誘導体を用いることを特徴とする有機エレクトロニクスデバイス素子を提供するものである。

【0005】

【化2】



(式中、 $X^1 \sim X^{10}$ はそれぞれ水素、炭素数2~6のアルキル基、炭素数2~6のアルコキシ基又はフェニル基であり、 $X^1 \sim X^5$ の少なくともひとつ及び $X^6 \sim X^{10}$ の少なくともひとつは炭素数2~6のアルキル基、炭素数2~6のアルコキシ基又はフェニル基である。また、

$X^1 \sim X^{10}$ はそれぞれ互いに同一でも異なってもよい。)。

【0006】以下に、本発明を更に詳細に説明する。本発明のジアミン誘導体は、上記一般式(1)で表されるもの(以下、「本発明のジアミン誘導体」ということがある)である。一般式(1)において、 $X^1 \sim X^{10}$ のそれぞれで表される炭素数2～6のアルキル基としては、例えば、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、 $X^1 \sim X^{10}$ のそれぞれで表される炭素数2～6のアルコキシ基の例としては、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基等が挙げられる。

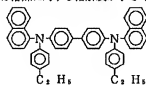
【0007】上記アルキル基あるいはアルコキシ基の炭素数が2より少ない場合は溶媒に対する溶解度が小さく

精製が困難であり、また6を超える場合は昇華性が悪くなり、蒸着による薄膜形成が困難となり好ましくない。従って、本発明においては上記アルキル基あるいはアルコキシ基の炭素数は2～4であることが更に好ましい。本発明においては、上記 $X^1 \sim X^{10}$ のそれぞれで表される基として、Eし素子などに用いた場合、初期性能に優れること、長寿命であること等の点から好ましくは、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、エトキシ基、フェニル基を挙げることができる。

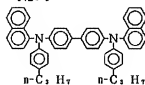
【0008】本発明においては、一般式(1)において $X^1 \sim X^6$ の少なくとも一つ及び $X^6 \sim X^{10}$ の少なくとも一つ、好ましくは $X^1 \sim X^6$ の一つ及び $X^6 \sim X^{10}$ の一つが上記炭素数2～6のアルキル基、炭素数2～6のアルコキシ基又はフェニル基である。上記置換基を有することにより、本発明の化合物は各種溶媒に対し高い溶解度を示すことができ、また精製が容易なものとなる。本発明のジアミン誘導体としては、具体的には下記の化合物が挙げられる。

【0009】

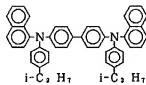
【化3】



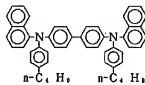
DA-1



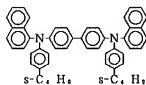
DA-2



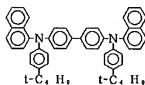
DA-3



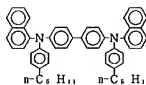
DA-4



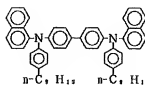
DA-5



DA-6



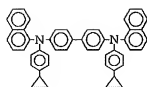
DA-7



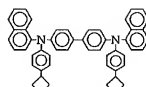
DA-8

【0010】

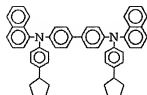
【化4】



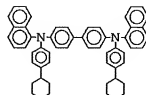
DA-9



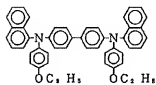
DA-10



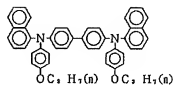
DA-11



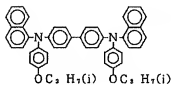
DA-12



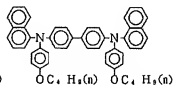
DA-13



DA-14



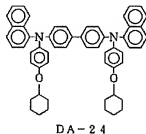
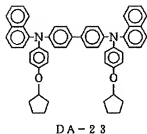
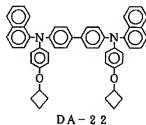
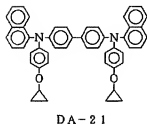
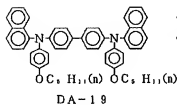
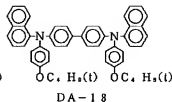
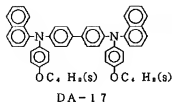
DA-15



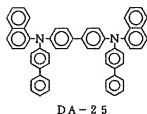
DA-16

【0011】

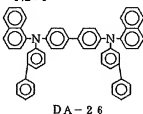
【化5】



【0012】



【化5】



ここで、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ -、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ -、 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ -、 $n\text{-C}_8\text{H}_{13}$ - の各基は各々 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基を示し、 $i\text{-C}_3\text{H}_7$ - はイソプロピル基を、 $s\text{-C}_4\text{H}_9$ - は s -sec-ブチル基を、 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ - は t -tert-ブチル基を示す。また、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ (n)、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ (n)、 $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ (n)、 $-\text{OC}_8\text{H}_{13}$ (n) の各基は各々 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 n -ヘプトキシ基、 n -ヘキソキシ基を示し、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ (i) はイソプロポキシ基を、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ (s) は s -sec-ブトキシ基を、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ (t) は t -tert-ブトキシ基を示す。これらは一種用いてもよく、二種

以上を組み合わせて用いてもよい。

【0013】有機EL素子の構造としては、①陽極/有機発光層/陰極、②陽極/正孔輸送層/有機発光層/陰極、③陽極/有機発光層/電子注入層/陰極、④陽極/正孔輸送層/有機発光層/電子注入層/陰極などがあるが、本発明の有機EL素子は、一対の電極（陽極と陰極）により挟持された化合物層（上記①の構成の素子においては有機発光層、②の構成の素子においては正孔輸送層及び有機発光層、③の構成の素子においては有機発光層及び電子注入層、④の構成の素子においては正孔輸送層、有機発光層及び電子注入層）の少なくとも一層が、上記一般式（1）で表されるジアミン誘導体を含ん

【0019】また、上記ペンゾオキサゾール系、ペンゾアゾール系、ペンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤としては、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジメチルベンチル)-2-ペンゾオキサゾール-1, 3, 4-トリメチルアゾール; 4, 4'-ビス(5, 7-トーチンチル)-2-ペンゾオキサゾール; スルベン; 4, 4'-ビス(5, 7-ジメチル-2-メチル-2-ブチル)-2-ペンゾオキサゾール; スルベン; 2, 5-ビス(5, 7-ジメチルベンチル)-2-ペンゾオキサゾール; チオフエン; 2, 5-ビス(5- α , α -ジメチルベンジル)-2-ペンゾオキサゾール; チオフエン; 2, 5-ビス(5, 7-ジメチル-2-メチル-2-ブチル)-2-ペンゾオキサゾール)-3, 4-ジフェニルチオフエン; 2, 5-ビス(5-メチル-2-ペンゾオキサゾール)チオフエン; 4, 4'-ビス(2-ペンゾオキサゾール)ビフェニル; 5-メチル-2-(2-(4-(5-メチル-2-ペンゾオキサゾール)フェニル)ビニル)ペンゾオキサゾール; 2-(2-(4-(4-クロロフェニル)ビニル)ナ

【0021】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチルビラジン誘導体も有機発光層の材料として用いることができる。その代表例としては、
2、5-ビス(4-メチルスチルリ)ビラジン；2、5-ビス(4-エチルスチルリ)ビラジン；2、5-ビス〔2-(1-ナフチル)ビニル〕ビラジン；2、5-ビス(4-メトキシスチルリ)ビラジン；2、5-ビス〔2-(4-キンスチル)ビニル〕ビラジン；2、5-ビス〔2-(1-ビレニル)ビニル〕ビラジンなどが挙げられる。その他、欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示されているジメチラジン誘導体も有機発光層の材料として用いることもできる。その代表例としては、1、4-フェニレンジメチラジン；4、4'-フェニレンジメチラジン；2、5-キシリレンジメチラジン；2、6-ナフチレンジメチラジン；1、4-ビフェニレンジメチラジン；1、4-ポレフェニレンジメチラジン；9、10-アントラセンジメチラジン；4、4'-〔2、2'-ジメチル-2,2'-チルフェニルビニル〕ビフェニル

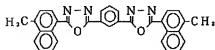
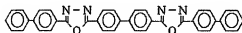
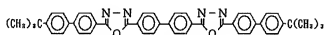
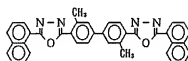
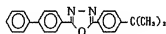
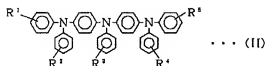
【0024】また、正孔給送層として、本発明のジアミン誘導体を含む層を設ける場合、この正孔給送層は、前記したように該ジアミン誘導体のみからなる単層構造又は該ジアミン誘導体と有機L系子の正孔給送層材料として従来より使用されている物質の層の複層構造、あるいは該ジアミン誘導体と有機L系子の正孔給送層材料として従来より使用されている物質との混合物からなる層を含む単層構造又は複層構造のいずれであってもよい。この場合の好ましい層構造は、該ジアミン誘導体のみからなる単層構造又は該ジアミン誘導体層と、ホリフィン化合物（特開昭63ー295695号公報などに開示されているもの）の層又は有機半導体性オリゴマーの層の複層構造である。

【0025】上記ポリフィリン化合物の代表例として

は、ポリフィン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H-, 23H-ポリフィン銅(II); 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H-, 23H-ポリフィン亜鉛(II); 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペルフルオロフェニル)-21H-, 23H-ポリフィン; シリコンフタロシアニンオキシド; アルミニウムフタロシアニンクロリド; フタロシアニン(無金属); ジリチウムフタロシアニン; 銅テトラメチルフタロシアニン; 銅フタロシアニン; クロムフタロシアニン; 亜鉛フタロシアニン; チタニウムフタロシアニンオキシド; マグネシウムフタロシアニン; 銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また、上記有機半導体性オリゴマーとしては、特に一般式(II)

【0026】

【化7】



【0029】で表される化合物が挙げられる。なお、電子注入層は電子の注入性、輸送性、障害性のいずれかを有する層であり、上記の化合物の他に、Si系、SiC系、CdS系などの結晶性ないし非結晶性材料を用いることもできる。本発明の有機EL素子は、前記の陽極、陰極、有機発光層、必要に応じて設けられる正孔輸送層

【0027】(式中、R¹ ~ R⁵ はそれぞれ炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又はフェニル基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよい。)で表される化合物が好適である。本発明の有機EL素子において必要に応じて設けられる電子注入層(電子注入輸送層)は、陰極より注入された電子を有機発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては、従来公知の電子伝達化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。この電子伝達化合物の好ましいものとしては、例えば

【0028】

【化8】

及び電子注入層以外に、層間の付着性を改善するための層を有していてもよい。このような層、例えば有機発光層と陰極との付着性を改善するための層の材料の具体例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(8-キノリノール)インジウムなどのキノリール金属錯体系化合物を挙げることができる。

【0030】以上説明した本発明の有機EL素子は、その構成に応じて、例えば以下のようにして製造することができる。

(a) 陽極/有機発光層(本発明のジアミン誘導体を含む)/陰極の構成を有する有機EL素子の製造—1—
まず、適当な基板上に、所望の陰極物質、例えば陰極物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して陰極を作製する。次に、この陽極上に本発明のジアミン誘導体の薄膜を形成することにより、有機発光層を設ける。このジアミン誘導体の薄膜化は真空蒸着法、スピコート法、キャスト法などの方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。該ジアミン誘導体を薄膜化するに当たって真空蒸着法を適用する場合、その蒸着条件は、使用するジアミン誘導体の種類、目的とする有機発光層の結晶構造や会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 $50\sim 400^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\sim 10^{-3}\text{P}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/sec}$ 、基板温度 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

【0031】このようにして有機発光層を形成したのち、この有機発光層上に陰極物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して陰極を作製する。これにより目的とする有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の製造においては、製造順を逆にして、基板上に陰極/有機発光層/陽極の順に作製することも可能である。

(b) 陽極/有機発光層(本発明のジアミン誘導体を含む)/陰極の構成を有する有機EL素子の製造—2—
まず、適当な基板上に、上記(a)の場合と同様にして陽極を作製する。次いで、この陽極上に正孔輸送層材料、有機発光層材料、電子注入層材料、結着剤(ポリビニルカルバゾールなど)などを含む溶液を塗布することにより、有機発光層を設ける。

【0032】次に、陰極物質からなる薄膜を、上記

(a)の場合と同様にして有機発光層上に形成して陰極を作製する。これにより目的とする有機EL素子が得られる。なお、有機発光層は、上記のようにして形成した層の上に、所望の有機発光層材料/薄膜を真空蒸着法などにより形成して複層構造としてもよい。あるいは、正孔輸送層材料や電子注入層材料と共に、有機発光層材料を同時蒸着させることにより、有機発光層を形成してもよい。

(c) 陽極/正孔輸送層(本発明のジアミン誘導体を含む)/有機発光層/陰極の構成を有する有機EL素子の製造
まず、適当な基板上に、上記(a)の場合と同様にして

陽極を作製する。次いで、この陽極上に本発明のジアミン誘導体の薄膜を形成することにより正孔輸送層を設ける。この正孔輸送層の形成は、上記(a)における有機発光層(本発明のジアミン誘導体を含む)の形成と同様にして行うことができる。

【0033】次に、正孔輸送層上に、所望の有機発光層材料を用いて有機発光層を設ける。有機発光層は、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法などの方法により有機発光層材料を薄膜化することにより形成することができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この後、陰極物質からなる薄膜を上記(a)の場合と同様にして有機発光層上に形成して陰極を作製する。これにより目的とする有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の製造においても、製造順を逆にして、基板上に陰極/有機発光層/正孔輸送層/陽極の順に作製することが可能である。

【0034】(d) 陽極/正孔輸送層(本発明のジアミン誘導体を含む)/有機発光層/電子注入層/陰極の構成を有する有機EL素子の製造

まず、適当な基板上に、上記(c)の場合と同様にして陽極、正孔輸送層(本発明のジアミン誘導体を含む)及び有機発光層を形成する。有機発光層の形成後、この有機発光層上に電子伝達化合物からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\sim 100\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して、電子注入層を形成する。この後、陰極物質からなる薄膜を上記(c)の場合と同様にして電子注入層上に形成して、陰極を作成する。これにより目的とする有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の製造においても、製造順を逆にして、基板上に陰極/電子注入層/有機発光層/正孔輸送層/陽極の順に作成することが可能である。このようにして製造することができる本発明の有機EL素子は、陽極を+、陰極を-の極性に生じ、 $5\sim 40\text{V}$ の直流電圧を印加することにより、発光を生じる。逆の極性に電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。また、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になったときにのみ発光が生じる。なお、交流電圧を印加する場合、交流の波形は任意でよい。

【0035】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら例によってなんら限定されるものではない。

参考例1 N, N'-ジ- (1-ナフチル) -4, 4'-ベンジジンの合成
 10g のN, N'-ジアセチル-4, 4'-ベンジジン(東京化成社製), 10g の1-ヨードナフテン(東京化成社製), 10g の無水炭酸カルシウム, 1g の銅粉および 300mL のジメチルスホキシド(DM

SO)を500ミリリットルのナスフラスコに入れ、200℃で48時間加熱攪拌した。無機物を分別し、母液を減圧下で溶媒留去し、得られた残液を1リットルのテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、500ミリリットルのメタノールに溶解させた10gの水酸化カリウム溶液を加え、80℃で24時間加熱攪拌した。反応溶液を10リットルの水に注ぎ、生成した沈殿を濾過して集め、6.7gの茶白色粉末を得た。これを原料Aとして以下の実施例に用いた。

【0036】実施例1 DA-1の合成

原料A1gと4-エチル-ヨードベンゼン5g(ランカスター社製)、5gの無水炭酸カリウム、1gの銅粉および200ミリリットルのDMSOを300ミリリットルのナスフラスコに入れ、200℃で30時間加熱攪拌した。無機物を分別し、母液を減圧下で溶媒留去し、得られた残液をワコゲルC-200(広島和光社製)を担持したカラムを用い、トルエンを溶媒にして精製したところ、0.91gの淡黄色粉末を得た(収率48%、融点198℃)。この化合物の¹H-NMRを図1に示す。

【0037】実施例2 DA-3の合成

実施例1において、4-エチル-ヨードベンゼンに代えて4-イソプロピル-ヨードベンゼン(ランカスター社製)5gを用いた以外は同様に反応を行ったところ、0.66gの淡黄色粉末を得た(収率54%、融点144℃)。この化合物の¹H-NMRを図2に示す。

【0038】実施例3 DA-6の合成

実施例1において4-エチル-ヨードベンゼンに代えて4-tert-ブチル-ヨードベンゼン(ランカスター社製)5gを用いた以外は同様に反応を行ったところ、0.58gの淡黄色粉末を得た(収率36%、融点173℃)。この化合物の¹H-NMRを図3に示す。

【0039】実施例4 DA-13の合成

実施例1において4-エチル-ヨードベンゼンに代えて4-プロモフェネトン(アルドリッチ社製)5gを用いた以外は同様に反応を行ったところ、0.70gの淡黄色粉末を得た(収率47%、融点188℃)。この化合物の¹H-NMRを測定した結果、 δ 7.96~7.92(d, 2H), 7.88~7.84(d, 2H), 7.74~7.70(d, 2H), 7.47~7.42(t, 2H), 7.44~7.40(t, 2H), 7.37~7.27(m, 8H), 7.08~7.03(m, 4H), 6.85~6.76(m, 8H), 4.08~3.70(q, 4H), 1.48~1.20(t, 6H)p.p.mであった。

【0040】実施例5 DA-25の合成

実施例1において4-エチル-ヨードベンゼンに代えてヨードビフェニル(アルドリッチ社製)5gを用いた以外は同様に反応を行ったところ、0.43gの淡黄色粉末を得た(収率25%、融点172℃)。この化合物の¹H-NMRを図4に示す。

【0041】実施例6

実施例1で合成した化合物DA-1を用いて以下のようにして有機EL素子を作製した。25mm×75mm×1.1mmのサイズのガラス基板上にITO電極を100nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した後、純水で5分間洗浄し最後に再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。この透明支持基板を真空蒸着装置(日本真空技術(株)製の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポート5つを用意してそれぞれに4, 4', 4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)を500mg、DA-1を200mg、4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB i)を200mg、4, 4'-ビス[2-(4-(N,N'-ジフェニルアミノ)フェニル)ビニル]ビフェニル(DPAVB i)を200mg、最後にリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(A1q)を100mg入れ、真空チャンバー内を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

【0042】そして、まずMTDATA入りのポートを加熱してMTDATAを基板上に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。次にDA-1入りの前記ポートを加熱しDA-1を蒸発させて、膜厚20nmの正孔輸送層を成膜した。続いて、DPVB i入りのポートとDPAVB i入りのポートを同時に加熱蒸発させ正孔輸送層の上に、混合発光層として40nm積層蒸着した(混合比は重量比でDPVB i : DPAVB i = 40 : 1)。さらに最後のポートからA1q(電子注入層)を20nm堆積させた。最後に、これを真空槽から取り出して、上記発光層の上にステンレススチール製マスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。さらに、タングステン製バスケットにAgワイヤー0.5g入れ、また別のモリブチン製ポートにMgワイヤー1gを入れた。真空槽内を 1×10^{-4} Paまで減圧して、Mgを1.8nm/s、同時にAgを0.1nm/sの蒸発速度で蒸着して陰電極を作製した。得られた素子に、ITOを陽極、Mg : Agを陰極として8Vの電圧を印加すると、青色に均一発光した。初期性能は8Vで電流密度4.0mA/cm²、輝度1.63cd/m²、効率1.6ルーメン/Wであった。初期100cd/m²で乾燥窒素中で定電流連続駆動すると半減寿命(輝度が半分になる時間)が1500時間であった。

【0043】実施例7

実施例6においてDA-1に代えて実施例2で合成したDA-3を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し評価した。

実施例8

実施例6においてDA-1に代えて実施例3で合成したDA-6を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し評価した。

実施例9

実施例6においてDA-1に代えて実施例4で合成したDA-13を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し評価した。

【0044】実施例10

実施例6においてDA-1に代えて実施例5で合成したDA-25を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し評価した。

【0045】比較例1

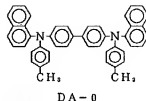
正孔輸送層としてDA-1に代えて、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(NPD)を用いた以外は実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子にITOを陽極、Mg:Agを陰極として8Vの電圧を印加すると、青色に均一発光した。初期性能は8Vで電流密度4.0mA/cm²、輝度140cd/m²、効率1.37ルーメン/wであった。初期100cd/m²で乾燥酸素中で定電流連続駆動すると半減寿命は950時間であり、明らかに実施例6のものより劣っていた。

比較例2

実施例6においてDA-1に代えて、特開平1-142657号公報明細書の第12頁に記載の化合物No.181と同一の化合物である下記DA-0を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し評価した。

【0046】

【化9】

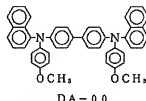


【0047】比較例3

実施例6においてDA-1に代えて、特開平1-142657号公報明細書の第14頁に記載の化合物No.240と同一の化合物である下記構造を有するDA-00を用いた以外は同様にしてEL素子を作製し評価した。

【0048】

【化10】



実施例6～10および比較例1～3の結果を第1表に示す。

【0049】

【表1】

第1表

	正孔輸送材料	初期性能(8V)			半減寿命 (hr)
		電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	効率 (lm/w)	
実施例6	DA-1	4.0	163	1.61	1500
実施例7	DA-3	4.0	159	1.56	1400
実施例8	DA-6	3.9	161	1.62	1400
実施例9	DA-13	4.2	152	1.42	1200
実施例10	DA-25	3.8	155	1.60	1200
比較例1	NPD	4.0	140	1.37	950
比較例2	DA-0	4.1	138	1.32	480
比較例3	DA-00	4.2	138	1.29	400

【0050】

【発明の効果】本発明の新規なジアミン誘導体は、各種溶媒に対して極めて溶解性が高く、精製が容易であり、有機EL素子あるいは電子写真感光体に用いた場合、安定性に優れ極めて長寿命の素子あるいは感光体を得ることができる。また、本発明のジアミン誘導体を用いることにより長時間連続駆動においても優れた発光安定性を示す長寿命な有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

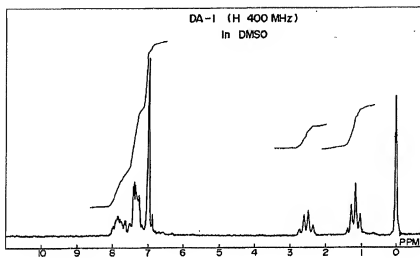
【図1】 実施例1で得られた本発明のジアミン誘導体の¹H-NMRを示す図である。

【図2】 実施例2で得られた本発明のジアミン誘導体の¹H-NMRを示す図である。

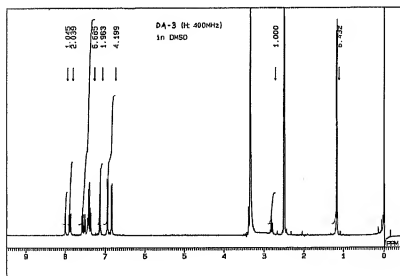
【図3】 実施例3で得られた本発明のジアミン誘導体の¹H-NMRを示す図である。

【図4】 実施例5で得られた本発明のジアミン誘導体の¹H-NMRを示す図である。

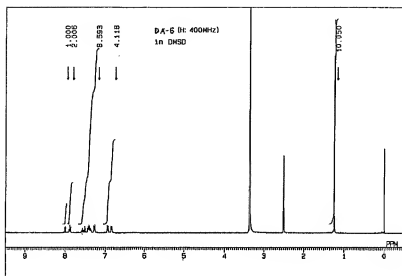
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

